

Best Available Copy

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-282219  
(43)Date of publication of application : 14.11.1989

(51)Int.Cl. C08G 73/10  
C08G 73/10

(21)Application number : 63-111315 (71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP  
(22)Date of filing : 07.05.1988 (72)Inventor : KITAHASHI MIYAKO  
YAMAMOTO YASUSHI  
ETO SHOHEI

(54) PRODUCTION OF AROMATIC POLYIMIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject imide to be raw material of coated film having excellent high rigidity, heat resistance and low thermal expansion by imidizing of polyamic acid obtained by condensation polymerizing of p-phenylenediamine and pyromellitic dianhydride with chemical cyclizing agent.  
CONSTITUTION: Polyamic acid obtained by reacting p-phenylenediamine and pyromellitic dianhydride is imidized with chemical cyclizing agent (preferably acetic anhydride, etc.) to afford the aimed imide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

平1-282219

⑫ Int. Cl.

C 08 G 73/10

識別記号

1 0 1  
NTF

庁内整理番号

8830-4J

⑬ 公開 平成1年(1989)11月14日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 芳香族ポリイミドの製造法

⑮ 特 願 昭63-111315

⑯ 出 願 昭63(1988)5月7日

⑰ 発 明 者 北 橋 英 弥 子 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社  
材料研究所内⑱ 発 明 者 山 本 泰 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社  
材料研究所内⑲ 発 明 者 江 藤 昌 平 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社  
材料研究所内

⑳ 出 願 人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

㉑ 代 理 人 弁理士 大 岩 増 雄 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

芳香族ポリイミドの製造法

## 2. 特許請求の範囲

p-フェニレンジアミンとジブロメリット酸ジ無水物を反応させて得られるポリアミック酸を、化学脱水剤を用いてイミド化させることを特徴とする芳香族ポリイミドの製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、溶融キャスト可能など成形性に優れるとともに、優れた耐熱性、機械的特性、熱的特性を示す芳香族ポリイミドの製造法に関するものである。

(従来の技術)

高分子材料は、優れた電気絶縁性、加工性を有するので、アルミナ基板や金属板上に形成するプリント回路用絶縁材料、フレキシブルプリント回路用基材、さらには多層配線用の層間絶縁膜などの膜材、フィルム材の分野、あるいは複合材料の

マトリックス樹脂などの構造材料の分野で、広く使用されている。

これらの分野において使用される高分子材料については、いままで、その高性能化のために、主として耐熱性の向上が検討されてきた。しかし、最近では、部品としての信頼性や寸法安定性の面から、高分子材料がセラミックなどの無機材料と併用されるようになってきているので、あらたに材料の熱膨張率のミスマッチの問題が生ずるようになってきている。このため、いまでは、このミスマッチを防ぐために高剛性、低熱膨張率といった優れた機械的、熱的特性も要求されるようになってきている。

そこで、これまでに知られている高分子材料についてみると、耐熱性の優れたものとしては、芳香族ポリイミドを挙げることができる。このポリイミドは、可溶性の簡易体を持つため溶液キャスト可能なコーティング材料もしくは膜材としてよく用いられている。

一方、機械的特性の優れたものとしては、p-

フェニレンジアミンとピロメリット酸ジ無水物を重合し、加熱硬化させて得られるポリイミドをあげることができる。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、前者は、機械的特性が、一般に、通常の高分子材料と同程度であり、熱膨張率も大きく、熱特性的にも特に優れたものではなかった。一方、後者は、分子構造上高剛性を期待することができるにもかかわらず、開環分子からなるので、柔軟性が悪く、得られる膜は脆弱で、実用的でなかった。

この発明は、特に

フェニレンジアミンとピロメリットイミドにおける上記のような欠点を解消するためになされたもので、その前駆体が有機溶剤に可溶、もしくは安定に分散し、溶液キャストイングと化学硬化(米国特許第3,179,630号参照)により機械特性と熱的特性に優れた強靱なフィルム、塗膜となる芳香族ポリイミドの製造法を提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

溶解するか、安定に分散させるものが望ましい。このような溶媒としては、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルएसホリクトリアミドなどを挙げることができるが、これらの混合溶媒も使用できる。

ポリアミック酸のアミド化は、得られたポリアミック酸の膜を基板からはがし、鉄枠に固定した後、これを化学硬化剤に浸漬することによって行う。ここで用いる化学硬化剤としては、無水酢酸、無水プロピオン酸などの脂肪族酸無水物が適しており、特に無水酢酸が好ましい。また、この化学硬化にはピリジン、3-メチルピリジン、3,5-ルチジン、キノリンなどの有機塩基を触媒として用いることができ、上記無水酢酸とピリジンの組み合わせで用いることが好適である。化学硬化時に、他の有機溶剤を希釈剤として用いてもよい。希釈剤としては、ジオキサン、オトラヒドロフラン、ベンゼン、クロロホルム、四塩化炭素、アセトニトリル、酢酸エチルなどを挙げるこ

この発明に係る芳香族ポリイミドの製造法は、

フェニレンジアミンとピロメリット酸ジ無水物を重合してなるポリアミック酸を、化学硬化剤を用いてイミド化する方法である。

上記

フェニレンジアミンとピロメリット酸ジ無水物のモル比は等モルであることが望ましい。モル比が等しくないとき、高分子量のポリアミック酸が得られなくなるためである。

ポリアミック酸は、通常用いられている重合合によって合成できるが、特に低重合重合が好ましい。すなわち、

フェニレンジアミンとピロメリット酸ジ無水物を溶媒に溶解し、0~10℃といった低温で重合すると、高分子量の芳香族ポリアミック酸が得られる。この溶液を、基板上にキャストイングして溶媒を風乾などにより乾燥すると、ポリアミック酸の膜が得られる。

上記の反応時およびキャストイング時の溶媒としては、前記の

フェニレンジアミンとピロメリット酸ジ無水物を溶解し、本質的に反応しないもの、あるいは生成する芳香族ポリアミック酸を

とができる。

化学硬化の処理条件は、温度が10~50℃、処理時間が10分から24時間で、好ましくは12時間以上である。その後、50~200℃で1時間以上真空乾燥させると、この発明の芳香族ポリイミドが得られる。

この発明においては、重合反応後のポリアミック酸溶液を、そのまま用いて成膜を行ってもよいが、一度重合反応液を大型のメタノールなどに注いでポリアミック酸を沈殿精製した後、溶媒に再溶解させた溶液を用いることもできる。

ポリアミック酸溶液は、スピナーもしくはコーターで基板上に流延し、その後ポリマー濃度が80~100℃になるように、加熱あるいは真空乾燥させて成膜を乾燥することが望ましい。ポリマー濃度が80%未満であると、化学硬化剤にポリアミック酸の膜を浸漬する際に、白濁をおこす傾向があるためである。

この発明における芳香族ポリアミック酸は、通常のフィルム製造と同様に、化学硬化剤に浸漬す

る前に、延伸処理を行うこともできるし、種々の充填剤、強化剤を添加して複合材料として用いることもできる。

#### (作用)

この発明においては、上記ポリアミック酸を化学硬化剤を用いてイミド化するので、高剛性、低熱膨張率で耐熱性のあるフィルム、塗膜となる芳香族ポリイミドを得ることができる。

#### (実施例)

以下、この発明の実施例を説明する。

##### (実施例 1)

p-フェニレンジアミン 3.244 g (0.03 モル)、N-メチルピロリドン 300 ml を、攪拌機、窒素ガス導入管および温度計を備えた四口フラスコに仕込み、溶解後、氷冷下でピロメリット酸ジ無水物 6.544 g (0.03 モル) を加え、10℃以下で1時間、室温下で12時間縮合反応を行い、黄色透明のポリアミック酸溶液を得た。

つぎに、上記反応液をガラス板上に塗布し、窒

素化剤に浸漬し、乾燥してポリイミドフィルムを得た。このフィルムの各種特性を表1に示すとおりである。

##### (比較例 1)

実施例1に準じてp-フェニレンジアミン 3.244 g (0.03 モル) とピロメリット酸ジ無水物 6.544 g (0.03 モル) をN-メチルピロリドン 300 ml 中で反応させ、ポリアミック酸溶液を得た。

ついで、得られた反応液をガラス板上に塗布し、80℃のオーブン中で2時間風乾し、ポリマー濃度98%に濃縮した後、ガラス板から取りはずし、鉄棒に固定した後、200℃で1時間、300℃で1時間加熱硬化させ、ポリイミドフィルムを得た。しかし、得られたフィルムは非常に脆弱であり、各種特性の測定が不可能であった。

温で7時間真空乾燥してポリマー濃度95%に濃縮した後、ガラス板から取りはずし、鉄棒に固定した後、ピリジン 120 ml、無水酢酸 50 ml、ベンゼン 100 ml の混合溶液に、12時間以上浸漬した。これを180℃で2時間真空乾燥し、ポリイミドフィルムを得た。このフィルムは、1780 cm<sup>-1</sup>付近にイミド基による赤外吸収があらわれ、イミド化が確認された。このフィルムのガラス転移温度は400℃以上(DSC法)であり、各種特性は表1に示すとおりである。

##### (実施例 2)

実施例1に準じてp-フェニレンジアミン 3.244 g (0.03 モル) とピロメリット酸ジ無水物 6.544 g (0.03 モル) をN-メチルピロリドン 300 ml 中で反応させ、ポリアミック酸溶液を得た。

ついで、得られた反応液をガラス板上に塗布し、80℃のオーブン中で2時間風乾し、ポリマー濃度98%に濃縮した後、ガラス板から取りはずし、鉄棒に固定した後、実施例1に準じ化学

表 1

	E (GPa)	σ (MPa)	elongation (%)	CTE (ppm/℃)
実施例 1	8.5	1820	3.1	3.9
実施例 2	6.2	1200	5.6	4.0

#### (発明の効果)

以上説明したように、この発明によれば、p-フェニレンジアミンとピロメリット酸ジ無水物を重縮合してなるポリアミック酸を、化学硬化剤を用いてイミド化するので、高剛性、低熱膨張率で耐熱性のあるフィルム、塗膜となる芳香族ポリイミドを得ることができる。

代理人 大 寺 増 雄

## Best Available Copy

特開平1-282219(4)

手続補正書(自発)

昭和 63 年 10 月 5 日



特許庁長官殿

1. 事件の表示 特願昭 63-111315号

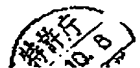
2. 発明の名称 芳香族ポリイミドの製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号  
名 称 (601)三菱電機株式会社  
代表者 意 坂 守 哉

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号  
三菱電機株式会社内  
氏 名 (7375)弁護士 大 岩 増 雄  
(連絡先03(213)3421特許部)



ず、成膜性が悪く、得られる膜は脆弱で実用的で  
なかった。』

(2) 同書第5頁第7行の「アミド化」を「イミ  
ド化」と訂正する。

以 上

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄。

6. 補正の内容

(1) 明細書第2頁第14行～第3頁第11行の  
「そこで、これまでに……実用的でなかった。」  
を次のように訂正する。

「(発明が解決しようとする課題)」

そこで、これまでに知られている高分子材料に  
ついてみると、耐熱性の優れたものとしては、芳  
香族ポリイミドを挙げることができる。このポリ  
イミドは、可溶性の問題を待たずため溶媒キャス  
ティング可能なコーティング材料もしくは膜材と  
してよく用いられている。

しかし、機械特性が一般に通常の高分子材料と  
同程度であり、熱膨張率も大きく、熱特性的にも  
特に優れたものではなかった。

また、一方、p-フェニレンジアミンとピロメ  
リット酸が無水物を重合し、加熱硬化させて得  
られるポリイミドを挙げることができるが、これ  
は分子構造上高剛性が期待できるにもかかわらず